

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-053955

(43)Date of publication of application : 28.02.1995

(51)Int.Cl.

C09K 11/06
H05B 33/14

(21)Application number : 05-220570

(71)Applicant : SHIROTA YASUHIKO
TDK CORP

(22)Date of filing : 12.08.1993

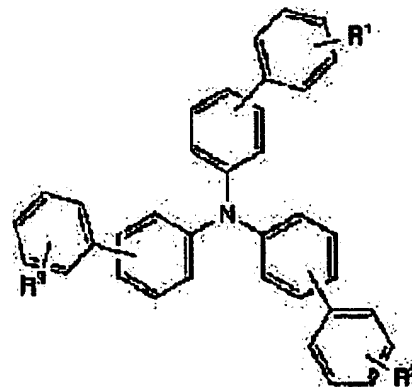
(72)Inventor : SHIROTA YASUHIKO
NAKATANI KENJI
INOUE TETSUJI
NANBA NORIYOSHI

(54) ORGANIC EL ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the element which is highly reliable and durable, has a high luminescence efficiency, and emits mainly blue light by forming a layer containing a specific triarylamine derivative to cause luminescence of the derivative.

CONSTITUTION: The element has at least one layer containing, as a luminescent substance, at least one triarylamine derivative represented by the formula. In the formula, R1, R2, and R3 each independently is H, a halogen, an aliphatic hydrocarbon group, an aromatic hydrocarbon group, a substituted amino group, or an aromatic heterocyclic group, and the substituents R1, those of R2, and those of R3 each may be the same or different. An anode and a cathode are preferably formed by a vapor-phase growth method, e.g. vacuum vapor deposition or sputtering. For forming a hole injection/transport layer, a luminescent layer, and an electron injection/transport layer, vacuum vapor deposition is preferably used because homogeneous thin films can be formed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-53955

(43) 公開日 平成7年 (1995) 2月28日

(51) Int. Cl. ⁶

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z 9159-4H

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-220570

(22) 出願日 平成5年 (1993) 8月12日

(71) 出願人 593045097

城田 靖彦

大阪府豊中市大黒町3-5-7

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 城田 靖彦

大阪府豊中市大黒町3-5-7

(72) 発明者 中谷 賢司

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー

ーディーケイ株式会社内

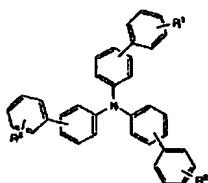
(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 下記化1で表わされるトリアリールアミン誘導体のうちの少なくとも1種を含有する層を少なくとも1層有し、前記トリアリールアミン誘導体の発光を生じさせる有機EL素子。



〔R¹、R² および R³ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、置換アミノ基または芳香族複素環基を表わし、R¹、R² および R³ はそれぞれ同一でも異なるものであってもよく、それぞれの R¹、それぞれの R² およびそれぞれの R³ は同一でも異なるものであってもよい。〕

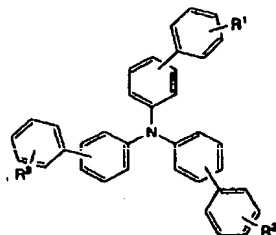
【効果】 特に、発光層に用いて、高輝度な青色発光が

安定して得られ、信頼性に優れた有機EL素子を実現する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記化1で表わされるトリアリールアミン誘導体のうちの少なくとも1種を含有する層を少なくとも1層有し、前記トリアリールアミン誘導体の発光を生じさせる有機EL素子。

【化1】



【化1において、R¹、R² および R³ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、置換アミノ基または芳香族複素環基を表わし、R¹、R² および R³ はそれぞれ同一でも異なるものであってもよく、それぞれのR¹、それぞれのR² およびそれぞれのR³ は同一でも異なるものであってもよい。】

【請求項2】 電子注入輸送層と発光層とを有し、この発光層が前記トリアリールアミン誘導体を含有する請求項1の有機EL素子。

【請求項3】 前記発光層が正孔注入輸送層を兼ねる請求項2の有機EL素子。

【請求項4】 さらに、正孔注入輸送層を有する請求項2または3の有機EL素子。

【請求項5】 前記正孔注入輸送層が前記トリアリールアミン誘導体を含有する請求項4の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機化合物を用いた有機EL（電界発光）素子に関し、特に、青色発光を実現するものに関する。

【0002】

【従来の技術】有機EL素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を陰極と陽極とで挟んで構成され、この薄膜に電子および正孔を注入して再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（燐光、蛍光）を利用して発光させる素子である。有機EL素子の特長は、10V以下の低電圧で1000cd/m²程度の高輝度の面発光が可能であり、また、蛍光性物質の種類を選択することにより青色から赤色までの発光が可能なことである。

【0003】一方、有機EL素子に関する問題は、寿命が短く、耐久性、信頼性が低いことであり、この原因としては、

【0004】① 有機化合物の物理的変化ないし光学的変化・電気化学的変化が起きること、

② 陰極の酸化・剥離が起きること、

③ 発光効率が低く、発熱量が多いこと、

などが挙げられる。

【0005】上記について詳述すると、①に関しては、結晶粒界などの欠陥や表面の不均一性に起因する素子の絶縁破壊を防ぐために、非晶性で平滑な薄膜が形成できる有機化合物を用いる必要がある。しかし、膜質の安定性が不十分なために、経時変化として結晶化が起こったり、駆動時の発熱による素子温度の上昇でそれが促進されて膜質が変化する。従って、真空蒸着等の容易な手段によりガラス状態を形成し、その安定性が大きい材料が求められている。

【0006】②に関しては、電子注入効率を上げるために、仕事関数の小さい金属（Mg、Li、Naなど）を使用しているが、これらの金属は大気中の酸素や水分と反応する。また、それに起因して有機層と陰極の剥離が起きる。

【0007】③に関しては、素子温度が上昇し結晶化が促進されたり、有機層が溶融し破壊に至る。従って、入力エネルギーの変換効率を上げることや有機層に耐熱性を付与する材料が求められている。

【0008】特に、青色発光材料は、従来のものでは結晶性が高く、均一な非晶性薄膜を形成しにくいものが多い。また、一見、均一な非晶性薄膜が得られたようにみえても、安定性が不十分で動作中の温度上昇あるいは湿気等の影響を受けて結晶化し劣化してしまう。

【0009】従って、このような問題を解消した材料の開発が望まれている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主たる目的は、特に物理的変化や光化学的変化、電気化学的変化の少ない光・電子機能材料を、特に青色発光材料ないしホール輸送材料として用いることにより、信頼性、耐久性および発光効率の高い有機EL素子、特に青色発光有機EL素子を実現することである。

【0011】

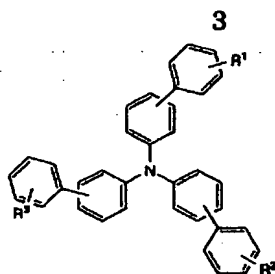
【課題を解決するための手段】上記目的は、下記（1）

～（5）の構成によって達成される。

（1）下記化2で表わされるトリアリールアミン誘導体のうちの少なくとも1種を含有する層を少なくとも1層有し、前記トリアリールアミン誘導体の発光を生じさせる有機EL素子。

【0012】

【化2】



【0013】【化2において、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、置換アミノ基または芳香族複素環基を表わし、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれ同一でも異なるものであってもよく、それぞれの R^1 、それぞれの R^2 およびそれぞれの R^3 は同一でも異なるものであってもよい。】

(2) 電子注入輸送層と発光層とを有し、この発光層が前記トリアリールアミン誘導体を含有する上記(1)の有機EL素子。

(3) 前記発光層が正孔注入輸送層を兼ねる上記(2)の有機EL素子。

(4) さらに、正孔注入輸送層を有する上記(2)または(3)の有機EL素子。

(5) 前記正孔注入輸送層が前記トリアリールアミン誘導体を含有する上記(4)の有機EL素子。

【0014】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0015】本発明の有機EL素子(以下、「EL素子」ともいう。)は、化2で表わされるトリアリールアミン誘導体(以下、「化2の化合物」ともいう。)の少なくとも1種を含有する層を少なくとも1層有するものである。

【0016】化2の化合物は、融点やガラス転移温度 T_g が高く、その蒸着等により成膜される薄膜は、透明で室温以上でも安定なアモルファス状態を形成し、平滑で良好な膜質を示すので、EL素子の有機化合物層に用いるとムラのない均一な面発光が可能であり、高輝度の発光が長時間に渡って安定して得られる。また、化2の化合物は π 電子共役系が短く、青色蛍光特性を示すこと

(極大蛍光波長 λ_{max} 350~450nm) から青色発光材料として使用できる。化2の化合物をEL素子の発光層に用いた場合従来の青色発光材料に比べ、安定性に優れた青色発光EL素子を実現する。

【0017】化2の化合物が高 T_g を示すのは、アミン窒素に結合する3個のアリール基がすべてバルキーなビフェニル基ないしビフェニル基の誘導基であり、剛直でねじれた構造を有しているためと考えられる。事実、アミン窒素に結合する3個のアリール基がすべてフェニル

基であるトリフェニルアミンは、融点が低く (mp 127℃)、かつガラス形成能を有せず、EL素子への使用には適さない。

【0018】なお、本発明者の一人城田は、これまで特開平4-308688号公報、Polymer Preprints, Japan, Vol. 41, No. 3(1992)、日本化学会 第61春季年会 1991年、3D3 36、3D3 37、3D3 38、4F8 19、4F8 25、4F8 26、4F8 32、日本化学会 第63春季年会 1992年 3特602 P2571~2574等に各種 π 電子系アモルファス分子材料の提案や報告をしている。また、このなかで、特開平4-308688号公報には、化2の化合物と類似の構造を有する、例えば4、4'、4''-トリス {N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ} トリフェニルアミンをEL素子の正孔注入輸送材料とする旨が開示されている。

【0019】しかし、上記公報の化合物は青色発光材料として用いることはできず、その旨の記載もない。また、化2の化合物に比べ構造が複雑であるので、合成も複雑となり、不純物も混入しやすく精製しにくくなり、高純度品が得られにくい。

【0020】また、化2の化合物のうち、トリ(ビフェニル-4-イル)アミン、トリ(p-ターフェニル-4-イル)アミンについては、Y. Shirota et al., J. Mater. Chem., 1992, 2(10), 1109~1110に π 電子系アモルファス分子材料として適用できる旨が報告されている。しかし、EL素子に適用する旨については記載されていない。

【0021】化2の化合物について説明すると、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、置換アミノ基または芳香族複素環基を表わし、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれ同一でも異なるものであってもよく、それぞれの R^1 、それぞれの R^2 およびそれぞれの R^3 は同一でも異なるものであってもよい。

【0022】 R^1 、 R^2 および R^3 で表わされるハロゲン原子としては、F、Cl、Br、I等であり、なかでもCl等が好ましい。

【0023】 R^1 、 R^2 および R^3 で表わされる脂肪族炭化水素基としては、置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基などが挙げられる。アルキル基としては、炭素数1~6のものが好ましく、直鎖状であっても分岐を有するものであってもよい。置換基を有する場合の置換基には、ハロゲン原子(Cl等)、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基等がある。アルキル基の好ましい例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。また、シクロアルキル基としてはシクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

5

【0024】 R^1 、 R^2 および R^3 で表わされる芳香族炭化水素基としては、炭素数6~18のものが好ましく、置換基を有するものであってよい。この場合の置換基としてはハロゲン原子(C1等)などが挙げられる。芳香族炭化水素基の好ましい例としては、フェニル基、ナフチル基、ターフェニル基等が挙げられる。

【0025】 R^1 、 R^2 および R^3 で表わされる置換アミノ基としては、モノもしくはジアルキルアミノ基(メチルアミノ基、ジメチルアミノ基等)、モノもしくはジアリールアミノ基(フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基等)等が挙げられる。

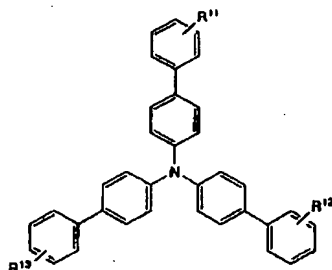
【0026】 R^1 、 R^2 および R^3 で表わされる芳香族複素環基としては、チエニル基、フリル基、ピロリル基等が挙げられる。

【0027】また、 $R^1 \sim R^3$ のそれぞれが結合するフェニル基の、アミン窒素に結合するフェニル基における結合位置は4位であることが好ましい。

【0028】化2の化合物の好ましいものとしては化3、化4で表わされるものが挙げられる。

【0029】

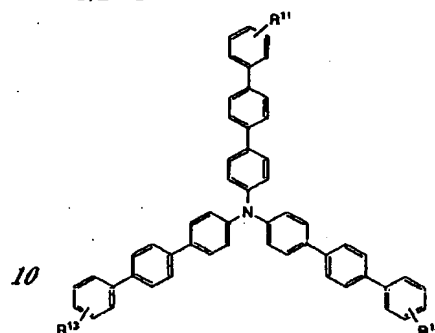
【化3】



6

【0030】

【化4】



【0031】化3および化4の各々において、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子(C1等)、アルキル基(メチル基、エチル基等)、ジアルキルアミノ基(ジメチルアミノ基等)またはジアリールアミノ基(ジフェニルアミノ基等)を表わす。

【0032】化3の化合物の具体例を表1、また化4の化合物の具体例を表2に示す。表中には R^{11} 、 R^{12} および R^{13} の組合わせで示している。

【0033】

【表1】

30

表 1 (化3)

化合物	R^{11}	R^{12}	R^{13}
(3-1)	H	H	H
(3-2)*	4-クロロ	4-クロロ	4-クロロ
(3-3)*	4-メチル	4-メチル	4-メチル
(3-4)*	4-ジフェニルアミノ	4-ジフェニルアミノ	4-ジフェニルアミノ
(3-5)*	4-(2-チエニル)	4-(2-チエニル)	4-(2-チエニル)

*他の R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} はHである。

【0034】

50 【表2】

表 2 (化4)

化合物	R ¹¹	R ¹²	R ¹³
(4-1)	H	H	H
(4-2)*	4-700	4-700	4-700
(4-3)*	4-770	4-770	4-770
(4-4)*	4-775-N7ミノ	4-775-N7ミノ	4-775-N7ミノ
(4-5)*	4-(2-チエニル)	4-(2-チエニル)	4-(2-チエニル)

*他のR¹¹、R¹²、R¹³はHである。

【0035】化2の化合物は、470～1500程度の分子量をもち、150～300℃の高融点を有し、30～200℃、特に80～200℃のT_gを示し、通常の真空蒸着等により透明で室温以上でも安定なアモルファス状態を形成し、平滑で良好な膜として得られ、しかもそれが長期間に渡って維持される。

【0036】化2の化合物は、前述のように、Y. Shirota et al., J. Mater. Chem., 1992, 2(10), 1109～1110に記載のものもあり、その合成法については上記文献ないしこれに引用された文献の記載を参照することができる。具体的には、ウルマン反応や4, 4', 4"-トリヨードトリフェニルアミンと目的物に対応したグリニャール試薬(RMgX: Rは芳香族炭化水素基、Xはハロゲン)とをエーテル等の溶媒中でNi(II)錯体等を触媒として反応させればよい。

【0037】化2の化合物の同定は、元素分析、IRスペクトル、NMRスペクトル、UVスペクトル、マスマスペクトル等によって行うことができる。

【0038】以下に合成例を示す。併せてUVスペクトルおよび蛍光スペクトルの結果、DSC測定による融点(mp)およびT_gの値を示す。

【0039】合成例1 トリ(ビフェニル-4-イル)アミン [TBA: 化合物(3-1)] の合成

4, 4', 4"-トリヨードトリフェニルアミン6. 23g とほぼ5倍モル量のフェニルマグネシウムヨウ化物11. 42g とをジクロロ[1, 3-ビス(ジフェニルフォスフィノ)プロパン]Ni(II)錯体の存在下にエーテル-THF混合溶媒中で還流温度で6時間反応させて粗生成物を得た。その後、この粗生成物を中性アルミナカラムクロマトグラフィーにより精製し、さらにベンゼン-ヘキサン混合溶媒から再結晶して目的物を得た。収量0. 28g (収率5. 9%)。

【0040】UVスペクトル(THF中): $\lambda_{\max} = 345\text{nm}$ (log $\epsilon = 4. 7$)

蛍光スペクトル(THF中): $\lambda_{\max} = 408\text{nm}$

mp 260℃, T_g 76℃

20 【0041】合成例2 トリ(p-ターフェニル-4-イル)アミン [TTA: 化合物(4-1)] の合成

4, 4', 4"-トリヨードトリフェニルアミン3. 13g とほぼ9倍モル量のビフェニル-4-イルマグネシウム臭化物11. 58g とをジクロロ[1, 3-ビス(ジフェニルフォスフィノ)プロパン]Ni(II)錯体の存在下にエーテル-THF混合溶媒中で還流温度で7時間反応させて粗生成物を得た。その後、この粗生成物をベンゼンから再結晶して目的物を得た。収量0. 18g (収率5. 1%)。

30 【0042】UVスペクトル(THF中): $\lambda_{\max} = 274\text{nm}$ (log $\epsilon = 4. 7$)

$\lambda_{\max} = 361\text{nm}$ (log $\epsilon = 4. 9$)

蛍光スペクトル(THF中): $\lambda_{\max} = 434\text{nm}$

mp 269℃, T_g 132℃

40 【0043】化2の化合物は、青色蛍光特性を有するので、青色発光用の発光層に用いることが好ましい。また、正孔注入輸送性が良好であるので、正孔注入輸送層に用いることもできる。さらには、正孔注入輸送層と発光層とを兼ねる形の発光層とすることも好ましい。また、場合によっては、正孔注入輸送層、発光層および電子注入輸送層を兼ねる形の発光層に用いてもよい。

【0044】本発明の有機EL素子は、例えば図1に示される構成のものであってよい。図1に示されるように、有機EL素子1は、基板2上に、陽極3、正孔注入輸送層4、発光層5、電子注入輸送層6、陰極7を順次有する。

50 【0045】一般に、図1に示されるように、正孔注入輸送層4および電子注入輸送層6が設けられることが好ましい。ただし、化2の化合物のように、発光層5に用いる化合物の正孔注入輸送機能が高い場合には、前記したように、正孔注入輸送層4を設けることなく、発光層

5が正孔注入輸送層4を兼ねる形とすることができる。

【0046】また、本発明の有機EL素子では、電子注入輸送層6を別途設けることが好ましく、これにより発光効率が向上する。

【0047】なお、化2の化合物は正孔注入輸送性が良好であるので、これを正孔注入輸送層4のみに用いることもできる。このような場合、発光層5および電子注入輸送層6には、通常のEL素子に用いられているような後述の蛍光性物質や電子注入輸送材料を用いることができる。また、発光層5は電子注入輸送層6を兼ねる形で設けてもよい。

【0048】有機EL素子における発光層は、正孔および電子の注入機能、それらの輸送機能、正孔と電子の再結合により励起子を生成させる機能をもつ。正孔注入輸送層は、陽極からの正孔の注入を容易にする機能、正孔を輸送する機能および電子を妨げる機能を持ち、電子注入輸送層は、陰極からの電子の注入を容易にする機能および電子を輸送する機能をもつものであり、これらの層は、発光層へ注入される正孔や電子を増大させて発光効率を改善する。従って、電子注入輸送層や正孔注入輸送層は、発光層に用いる化合物の電子注入、電子輸送、正孔注入、正孔輸送の各機能の高さを考慮し、必要に応じて設けられるものである。一部、前記したが、例えば、発光層に用いる化合物の正孔注入輸送機能または電子注入輸送機能が高い場合には、正孔注入輸送層または電子注入輸送層を設けずに、発光層が正孔注入輸送層または電子注入輸送層を兼ねる構成とすることができる。また、場合によっては正孔注入輸送層および電子注入輸送層のいずれも設けなくてよい。

【0049】化2の化合物を発光材料として発光層に用いる場合について説明する。青色発光を実現する目的からはこれのみを発光材料とすることが好ましいが、場合によっては他の蛍光性物質が含まれていてもよい。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えば金属錯体色素、クマリン、キナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。例えば、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体、トリス(8-キノリノール)アルミニウム等の有機蛍光体である。

【0050】発光層は化2の化合物を蒸着するか、他の蛍光性物質を併用するときは、これとともに化2の化合物を同時蒸着するか、あるいは化2の化合物ないし他の蛍光性物質を樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより形成する。特に蒸着を行えば良好なアモルファス膜が得られる。

【0051】なお、他の蛍光性物質の含有量は、化2の化合物の5モル%以下とすることが好ましい。このような蛍光性物質を適宜選択して添加することにより、発光

波長を長波長側にシフトさせることができる。

【0052】また、発光層には、一重項酸素クエンチャーが含有されていてもよい。このようなクエンチャーとしては、ニッケル錯体や、ルブレン、ジフェニルイソペンゾフラン、三級アミン等が挙げられる。このようなクエンチャーの含有量は、蛍光性物質の10モル%以下とすることが好ましい。

【0053】化2の化合物を発光層に用いる場合、正孔注入輸送層は発光層が兼ねる形とできるほか、別途正孔注入輸送層を設けてもよい。このような別途設ける正孔注入輸送層には化2の化合物を用いることができるし、通常の正孔注入輸送材料を用いて正孔注入輸送層とすることもできる。また、化2の化合物と通常の正孔注入輸送材料とを混合した正孔注入輸送層とすることもできるし、化2の化合物の層と通常の正孔注入輸送材料の層とを積層した正孔注入輸送層とすることもできる。

【0054】通常の正孔注入輸送材料は、通常の有機EL素子に用いられている各種有機化合物であり、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報等に記載されている各種有機化合物、例えば芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体等である。正孔注入輸送層は、発光層と同様に蒸着やコーティングにより形成すればよい。

【0055】また、電子注入輸送層には、通常の有機EL素子に電子注入輸送材料として用いられている各種有機化合物、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報等に記載されているオキサジアゾール誘導体等を用いることができる。特に、本発明のように、化2の化合物を発光層とする素子構成では、電子注入輸送層の電子注入輸送材料として1, 3-ビス[5-p-t-ブチルフェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル]ベンゼンなどのオキサジアゾール誘導体を用いることが好ましい。

【0056】発光層の厚さ、正孔注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは特に限定されず、形成方法によっても異なるが、通常、1~1000nm程度、特に8~200nmとすることが好ましい。正孔注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、発光層の厚さと同程度とすればよい。

【0057】陰極には、仕事関数の小さい材料、例えば、Li、Na、Mg、Al、Ag、Inあるいはこれらの1種以上を含む合金を用いることが好ましい。また、陰極は結晶粒が細かいことが好ましく、特に、アモルファス状態であることが好ましい。陰極の厚さは10~1000nm程度とすることが好ましい。

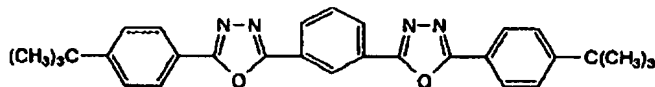
【0058】EL素子を面発光させるためには、少なくとも一方の電極が透明ないし半透明である必要があり、上記したように陰極の材料には制限があるので、好ましくは発光光の透過率が80%以上となるように陽極の材

料および厚さを決定することが好ましい。具体的には、例えば、ITO、SnO₂、Ni、Au、Pt、Pd、ポリチオフェン、ポリピロールなどを陽極に用いることが好ましい。また、陽極の厚さは10～500nm程度とすることが好ましい。

【0059】基板材料に特に制限はないが、図示例では基板側から発光を取り出すため、ガラスや樹脂等の透明ないし半透明材料を用いる。なお、基板に不透明な材料を用いる場合には、図1に示される積層順序を逆にしてもよい。

【0060】次に、本発明のEL素子の製造方法を説明する。陰極および陽極は、真空蒸着法やスパッタ法等の気相成長法により形成することが好ましい。正孔注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態の均質な薄膜が得られる。

【0061】真空蒸着の条件は特に限定されないが、10⁻⁵Torr以下の真空度とし、蒸着速度は0.1～1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くすることができる。これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましいが、予め混合してから蒸着してもよい。また、この他、溶液塗布法（スピコート、ディップ、キャスト等）、ラングミュア・プロジェクト（L



【0067】このEL素子の電流密度-輝度特性を図2に示す。なお、この際、青色（発光極大波長λ_{max} = 420nm）のEL発光が確認された。

【0068】実施例2

実施例1のEL素子において、発光層を形成するに先立って、別途、正孔注入輸送層を形成したEL素子を得た。正孔注入輸送層は、正孔注入輸送材料として、N,N'-ジフェニル-ジ（3-メチルフェニル）-4,4'-ジアミノビフェニル（TPD）を用い、減圧状態を保ったまま、このものを実施例1と同条件で50nmの厚さに蒸着して形成した。ただし、発光層の厚さは10nmとした。

【0069】このEL素子についても実施例1のものと同等以上の良好な特性が得られた。

【0070】なお、本発明者は、化2の化合物の正孔注入輸送性が良好であることから正孔注入輸送層への適用を確認するため、以下の実験を行った。以下に、その一

B）法などを用いることもできる。溶液塗布法では、ポリマー等のマトリクス物質中に化2の化合物を分散させる構成としてもよい。

【0062】本発明のEL素子は、通常、直流駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動またはパルス駆動することもできる。印加電圧は、通常、3～20V程度とされる。

【0063】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0064】実施例1

厚さ200nmのITO透明電極（陽極）を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥し、蒸着装置の基板ホルダーに固定して、1×10⁻⁶Torrまで減圧した。

【0065】次いで、表1の化合物（3-1）[TBA]を蒸着速度0.2nm/secで75nmの厚さに蒸着し、正孔注入輸送機能を持つ発光層とした。次いで、減圧状態を保ったまま、化5に示す1,3-ビス[5-p-tert-ブチルフェニル-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル]ベンゼン[OXD-7]を蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着して電子注入輸送層とした。さらに、減圧状態を保ったまま、MgAg（重量比10:1）を蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに蒸着して陰極とし、EL素子を得た。

【0066】

【化5】

例を示す。

【0071】参考例1

実施例1と同じガラス基板を用い、表1の化合物（3-1）を蒸着速度0.2nm/secで75nmの厚さに蒸着し、正孔注入輸送層とした。次いで、減圧状態を保ったまま、トリス（8-キノリノール）アルミニウム[Alq₃]を蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着して、電子注入輸送機能を持つ発光層とした。

【0072】さらに、実施例1と同様にして陰極を形成し、EL素子を得た。このEL素子の電流密度-輝度特性を図3に示す。なお、この際、黄緑色（発光極大波長λ_{max} = 510nm）の発光が確認された。

【0073】なお、実施例1、2および参考例1において、化合物（3-1）のほかに、表1、表2に例示の化合物を適宜選択し、発光層ないし正孔注入輸送層に用いたところ、実施例1、2および参考例1と同等の良好な特性のEL素子が得られた。

【0074】

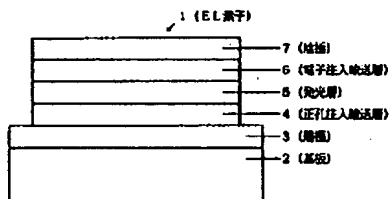
【発明の効果】本発明によれば、Tgの高い化2の化合物を用いているので、透明で室温以上でも安定なアモルファス状態の平滑で良好な膜質の有機化合物層、特に好ましくは青色発光用の発光層を形成することができるため、ムラのない均一な面発光が可能であり、高輝度な発光が長時間にわたって安定して得られ、耐久性に優れる。

【図面の簡単な説明】

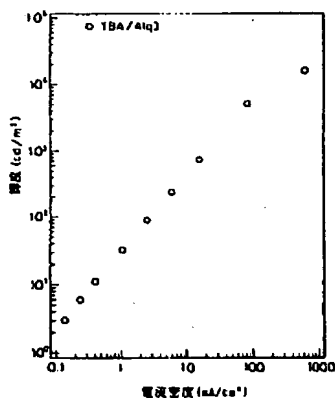
【図1】本発明のEL素子の構成例を示す側面図である。

【図2】本発明のEL素子の電流密度-輝度特性の1例

【図1】



【図3】



30

40

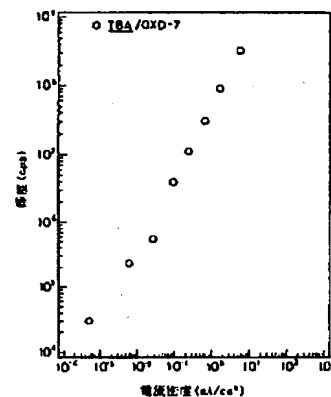
を示すグラフである。

【図3】参考例のEL素子の電流密度-輝度特性の1例を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 EL素子
- 2 基板
- 3 陽極
- 4 正孔注入輸送層
- 5 発光層
- 6 電子注入輸送層
- 7 陰極

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 井上 鉄司
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72)発明者 南波 憲良
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

50